UEBER

# CHINOLIN-p-SULFONSÄURE

## UND IHRE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

JOSEF BURKHARD HAPP

AUS HAMMELBURG I. BAYERN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Seiner lieben Mutter

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0118

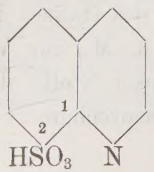
# Ueber Chinolin-p-sulfonsäure und ihre Derivate.

Bis jetzt sind von den sieben möglichen Chinolinsulfonsäuren nur zwei bekannt; es sind dies die Sulfongruppen im Benzolring enthaltenden o. und m. Sulfonsäuren, die beide gleichzeitig bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin entstehen.

Lubavin[1]) veröffentlichte die erste Arbeit darüber. Später constatirte La Coste[2]), dass sich bei directer Sulfonirung des Chinolins zwei isomere Säuren bilden, deren Trennung Bedall und Fischer[3]) auf Grund der verschiedenen Lösungsverhältnisse ihrer Calciumsalze gelang.

Es kommen ihnen folgende Strukturen zu:

Orthosulfosäure 1 : 2

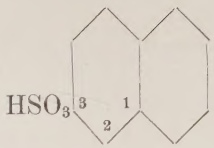



[1]) Lubavin, An. f. Ch. u. Ph. 155, 313.

[2]) La Coste, B. B. XV., 196.

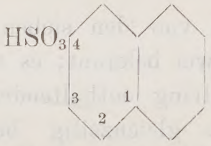
[3]) Bedall u. Fischer B. B. XIV, 2574, und XV, 684.

Metasulfonsäure 1 : 3




Der bis jetzt noch nicht dargestellten p-Verbindung musste demnach folgende Struktur zukommen:

Parasulfonsäure 1 : 4




Da diese p-Säure bei direkter Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin nicht entsteht, so lag es nahe, sich zu ihrer Darstellung der epochemachenden Synthese des Chinolins und seiner Derivate von Skraup zu bedienen, der analog die Chinolin-p-sulfonsäure bei Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Sulfanilsäure, in welcher Amido- und Sulfongruppe zu einander die p-Stellung einnehmen, entstehen musste.

Die anzuwendende Sulfanilsäure wurde mir durch die Zuvorkommenheit des Hauses Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt, und darf ich wohl an dieser Stelle dem Hause meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

## Zur Darstellung der Chinolin-p-sulfonsäure: $C_9H_6(SO_3H)N + 2H_2O$

wurden 150 Grm. Sulfanilsäure mit 50 Grm. Nitrobenzol, 240 Grm. Glycerin und 200 Grm. engl. Schwefelsäure in einem Kolben am Rückflusskühler erwärmt.

Die Reaction ist, wenn einmal eingeleitet, eine sehr stürmische und, nach Beendigung der ersten Einwirkung wieder durch Erwärmen unterstützt, in ungefähr zehn Stunden beendigt.

Die, überschüssiges Nitrobenzol und Schwefelsäure enthaltende, Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, durch Destillation mit Wasserdampf vom Nitrobenzol befreit, und dann der grösste Teil der Schwefelsäure durch Zusatz von geschlämmter Bleiglätte als Bleisulfat entfernt. Durch Eintragen von Aetzbaryt im Ueberschuss wird sowohl der Rest der freien Schwefelsäure, als auch die Chinolinsulfonsäure an Barium gebunden, und die Lösung des letzteren Salzes von Bariumsulfat und ausgeschiedenen Harzen durch Filtration getrennt.

Aus dem Filtrat wird durch überschüssige Schwefelsäure das Baryum wieder ausgefällt.

Nach Abfiltriren des Baryumsulfats und Eindampfen der Lösung krystallisirt bei längerem Stehenlassen und zeitweiligem Umrühren die Chinolinsulfonsäure breiartig aus. Die Krystallmasse wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, durch Auflösen, Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

---

Aus 150 Grm. verarbeiteter Sulfanilsäure wurden 80 Grm. der krystallisirten Chinolinsulfonsäure erhalten; da der Berechnung nach 99,7 Gr. erhalten werden

sollten, so beträgt die Ausbeute nahezu 80% der berechneten Menge.

Um gute Ausbeute zu erhalten, scheint es übrigens wesentlich zu sein, dass sowohl das Glycerin als die Schwefelsäure möglichst concentrirt sind.

---

Die Chinolin-p-sulfonsäure bildet stark lichtbrechende, farblose, harte, aber nicht sehr luftbeständige Nadeln. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, von denen sie einen Teil schon beim Liegen an der Luft durch Verwittern, den andern aber erst beim Erhitzen auf 120° C. verlieren.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei einer Temperatur von über 360° C. und verbrennt, auf dem Platinblech erhitzt, unter Aufblähen und Ausstossen chinolinartig riechender Dämpfe.

Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem; Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, in der Wärme etwas mehr auf.

Die wässerige Lösung rötet Lakmuspapier und zersetzt kohlensaure Salze.

1,296 Gr. der eben lufttrocknen Säure verloren 0,1660 g. Wasser[1])

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $H_2O$ 14,70 % | 14,74 %. |

[1]) Die Bestimmungen, die ursprünglich ausgeführt und gelegenlich der ersten Mittheilung meinerseits betreffs der Chinolin-p-sulfonsäure B. B. XVII, 192, gemacht wurden, liessen auf einen Krystallwassergehalt von 1½ Mol. Wasser schliessen. Nach Veröffentlichung einer diesbezüglichen Arbeit von O. Fischer und C. A. Wittmak B. B. XVII, 440, die 2 Mol. Krystallwasser gefunden, wurden die Bestimmungen nochmals mit umkrystallisirter Säure wiederholt, und stimmen die erhaltenen Zahlen mit denen von O. Fischer erhaltenen überein. Der Grund lag jedenfalls darin, dass meine frühere Krystallwasserbestimmung mit bereits etwas verwitterter Säure ausgeführt war.

I. 0,2562 Gr. bei 120° C. getrockneter Säure gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0,084 Gr. Wasser und 0,4825 Gr. Kohlensäure.

II. 0,264 Gr. gaben 0,087 Gr. Wasser und 0,4975 Gr. Kohlensäure.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter ausgeführt.

0,210 Gr. wasserfreier Substanz gaben 0,328 Gr. Baryumsulfat.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Makris durch Glühen mit Natronkalk und wenig Zucker, Auffangen des gebildeten Ammoniak's und Zurücktitriren mit $^1/_{10}$ Normal Schwefelsäure.

0,239 Gr. der wasserfreien Substanz entsprachen 1,1 C. C. Normal Schwefelsäure, gleich 0,0154 Gr. Stickstoff.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_9H_6(SO_3H)N$ | I. | II. |
| C = 51,67 | 51,40 | 51,34 |
| H = 3,35 | 3,37 | 3,63 |
| N = 6,59 | — | 6,42 |
| S = 15,31 | — | 15,50 |
| O = 22,98 | — | (22,98) |
| 100,00 | | 99,87. |

## Chinolin-p-sulfonsaures Baryum:

$(C_9H_6NSO_3)_2Ba + 1^1/_2H_2O$.

Eine Lösung der reinen Säure wird mit Baryumcarbonat neutralisirt; aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen das chinolinsulfonsaure

Baryum in farblosen Blättchen aus. Aus einer Lösung von nicht ganz reiner Säure habe ich das Baryumsalz nicht krystallisirt erhalten können; es scheidet sich dann nach starkem Eindampfen als gelbliches amorphes Pulver aus. Das chinolin-p-sulfonsaure Baryum löst sich leicht in Wasser, ist jedoch unlöslich in Alkohol.

I. 0,1575 Gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben, mit Schwefelsäure ausgefällt, 0,0654 Gr. Baryumsulfat.

II. 0,563 Gr. gaben 0,234 Gr. Baryumsulfat.

0,440 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° C. zum constanten Gewicht getrocknet 0,0187 Gr. Wasser.

| Berechnet für das entwässerte Salz: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| Ba = 24,60 % | 24,41 % | 24,50 % |

Die Formel des Salzes mit $2^1/_2$ $H_2O$, verlangt 4,60 % Wasser;

Gefunden: 4,22 %.

---

## Chinolin-p-sulfonsaures Kalium

$C_9H_6NSO_3K$

wird dargestellt durch Neutralisiren einer Chinolinsulfonsäurelösung mit kohlensaurem Kali, oder auch durch Umsetzen des Bariumsalzes mit einer berechneten Menge schwefelsauren Kalis. Es krystallisirt aus seiner fast zur Trockne eingedampften Lösung in kleinen, rötlich gefärbten Krystallen.

Aus seiner conc. wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol in fast farblosen perlmutterglänzenden Täfelchen gefällt, die kein Krystallwasser enthalten.

0,4715 Grm. gaben bei 120° getrocknet und mit Schwefelsäure abgeglüht 0,163 Grm. schwefelsaures Kali.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| K = 15,78% | 15,54%. |

## Chinolin-p-sulfonsaures Natrium:

$C_9H_6NSO_3Na$

wird ganz analog dem Kalisalz dargestellt. Beim Eindampfen scheidet es sich in farblosen amorphen Krusten aus. Aus der conc. Lösung wird es durch Alkohol in derben seideglänzenden Nadeln gefällt. Mehrere sehr sorgsam ausgeführte Krystallwasserbestimmungen waren ohne jede Uebereinstimmung untereinander, was bei der momentan eintretenden Verwitterung der Krystalle an der Luft vorauszusehen war.

I. 0,3689 gaben bei 120° C. getrocknet mit Schwefelsäure abgeglüht 0,115 Grm. Natriumsulfat.

II. 0,2965 Grm. gaben 0,092 Grm. Natriumsulfat.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Na = 9,96% | I) 10,12% II) 10,04%. |

## Chinolin-p-sulfonsaures Silber:

$C_9H_6NSO_3Ag$

wurde durch Neutralisiren von frisch gefälltem Kohlensaurem Silber mit reiner Chinolinsulfonsäure erhalten.

Das gebildete Silbersalz ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich in feinen, weissen, licht- und luftbeständigen Krystallen aus. Es enthält kein Krystallwasser. 0,244 Grm. gaben mit Salzsäure ausgefällt 0,111 Grm. Chlorsilber.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 34,10% | 34,20% |

Bei einem Versuche, das Silbersalz bequemer durch Umsetzung von chinolinsulfonsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silber zu erhalten, resultirte eine gallertartige Masse; durch Abdampfen zur Trockne und Auslaugen der löslichen Bestandteile mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser wurde ein fein krystallinisches, lichtunbeständiges saures Salz erhalten, das, der Analyse nach, der Formel:

$$2(C_9H_6NSO_3Ag) + C_9H_6NSO_3H$$

entsprach.

0,2655 Grm. gaben bei 120° C. getrocknet, mit Salzsäure ausgefällt 0,091 Grm. Chlorsilber.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 25,70% | 25,78%. |

Um ein Kupfersalz darzustellen, wurde einerseits Chinolinsulfonsäurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, analog der Darstellung des neutralen Silbersalzes, neutralisirt, andererseits wurde das Bariumsalz der Chinolinsulfonsäure mit Kupfersulfat umgesetzt. In beiden Fällen resultirte eine hellgrüne Lösung, aus der sich unter gleichzeitigem Auftreten von freier Chinolinsulfonsäure bald grün, bald blau gefärbte Kupferverbindungen ausschieden, die nicht näher untersucht wurden.

## p-Oxychinolin:

$C_9H_6(OH)N$.

Hydroxylsubstitutionsproducte des Chinolins sind bereits auf verschiedenen Wegen erhalten worden:

Nach der Skraup'schen Synthese entstehen im Benzolrest hydroxylirte Chinoline aus o-, m- und p-Amidophenolen; das o- und m-Oxychinolin wird ausserdem durch Schmelzen der entsprechenden Sulfonsäuren mit Aetzkali erhalten.

Um auch das p-Oxychinolin auf letzterem Wege darzustellen, wurde Chinolin-p-sulfonsäure mit der Hälfte ihres Gewichtes Aetzkali in einem Silbertigel zusammengeschmolzen: Die Masse färbt sich zwar schon beim Erwärmen citronengelb, jedoch lässt sich in einer herausgenommenen Probe durch Zusatz von Essigsäure noch kein Oxychinolin ausfällen.

Die Umsetzung erfolgt erst in höherer Temperatur, bei der die Masse eine braunrote Farbe annimmt und einen chinolinartigen Geruch verbreitet. Löst man dann die erkaltete Schmelze in möglichst wenig Wasser und neutralisirt mit Essigsäure, so entsteht eine voluminöse Fällung von p-Oxychinolin; welche abfiltrirt und in Alkohol gelöst wird. Die alkoholische Lösung wurde nach Digestion mit Tierkohle concentrirt. Nach Zusatz von Wasser schied sich das Oxychinolin als hellgelber krystallinischer Niederschlag aus.

Versuche, das so dargestellte Product farblos und in besserer Form zu erhalten, waren erfolglos; das p-Oxychinolin ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, und beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt zwar ein kleiner Teil in farblosen hübsch ausgebildeten Prismen, der weitaus grösste Teil unterliegt jedoch einer Zersetzung, die selbst durch Anstellung des Versuches im Kohlensäurestrom nicht verhindert wird.

Das p-Oxychinolin ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol hingegen leicht löslich. Seine Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorür weder die schwarzgrüne, noch die braunrote Färbung, deren Entstehung für die o- und m-Verbindung characteristisch ist. Es schmilzt bei 193° C. und ist demnach mit dem von Schlosser und Skraup[1]) aus p-Amidophenol erhaltenen Oxyderivat offenbar identisch.

0,249 Gr. bei 100° C. getrocknet gaben 0,6796 Gr. Kohlensäure und 0,1098 Gr. Wasser.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 74,48% | 74,42% |
| H = 4,82% | 4,89%. |

---

## p-Cyanchinolin:

$C_9H_6(CN)N$.

In Verfolgung ihrer Versuche über o- und m-Chinolinsulfonsäure, hatten Bedall und Fischer[2]) die entsprechenden Cyanderivate und durch Verseifen dieser die Chinolincarbonsäuren dargestellt. Schlosser und Skraup[3]) erhielten sowohl diese, als auch die p-Säure durch Condensation der entsprechenden Amidobenzoesäuren mit Glycerin. Auch in der Chinolin-p-sulfonsäure musste die Sulfongruppe durch die Cyangruppe ersetzt werden können, und aus diesem Derivat die p-Chinolinbenzcarbonsäure resultiren, die auf diesem Weg noch nicht dargestellt worden ist.

Zur Darstellung des p-Cyanchinolins wurde das

[1]) Schlosser und Skraup Wien. Mon. Hefte 2, 548.
[2]) Bedall und Fischer, B. B. XIV, 2574.
[3]) Schlosser und Skraup Wien. Mon. Hefte 2, 530, 519, 526.

wasserfreie Kaliumsalz der Sulfosäure mit dem dritten Teil seines Gewichtes Ferrocyankalium innig gemischt und in einem eisernen Rohre, durch das ein lebhafter Kohlensäurestrom geleitet wurde, erhitzt. Ich nahm absichtlich an Stelle des hygroscopischen Cyankaliums gut getrocknetes Blutlaugensalz, um durch den Ausschluss von Wasser eine möglichst glatte Reaction und eine dem entsprechende günstige Ausbeute zu erhalten.

Bei erreichter hoher Temperatur beginnen dicke gelbe Dämpfe aufzutreten, die sich in der Vorlage teils zu einem Oele teils zu krystallinischen Krusten verdichten. Nach beendigter Destillation wird der Inhalt der Vorlage mit kaltem Wasser, in dem sich die verunreinigenden Nebenproducte lösen, gewaschen, und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich lange seideglänzende Nadeln aus, die sich durch ihr Verhalten als p-Cyanchinolin characterisirten. Dasselbe ist in kalten Wasser und Petrolaether schwer, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 134° C.

Während ich mit der näheren Untersuchung, Analyse etc. dieses Productes beschäftigt war, wurde eine Mitteilung von O. Fischer[1]) über die Analyse des p-Cyanchinolins und der daraus erhaltenen Benzcarbonsäure veröffentlicht.

Da daher ein weiteres Studium meinerseits über diese beiden Verbindungen unnötig geworden, ging ich, nach vorhergehendem Einvernehmen mit Herrn Fischer zum Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Chinolin-p-sulfonsäure über.

[1]) O. Fischer, B. B. XVII, 440.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Chinolin-p-sulfonsäure.

Um auf diese Weise das Chinolin-p-sulfonsäurechlorid zu erhalten, wurden gleiche Teile des vollkommen trockenen Kaliumsalzes der Chinolinsulfonsäure und Phosphorpentachlorid rasch vermischt und in einem Fractionirkolben im Oelbade bis 100° C. erhitzt. Da schon einige Grade unter dieser Temperatur eine durch Flüssigwerden der Masse angezeigte Reaktion eintrat, wurde die Temperatur erst nach vier Stunden auf 150° C. erhöht, und das gebildete Phosphoroxychlorid dadurch abdestillirt.

Der Rückstand, eine zähflüssige Masse bildend, wurde behufs Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Wasser und zur Lösung des entstandenen Säurechlorids gleichzeitig mit Aether geschüttelt.

Letzterer hinterliess, nach Entwässern mit Chlorcalcium, beim Eindunsten einen geringen sauer reagirenden Rückstand, der aber nun von Aether nicht mehr gelöst wurde.

Aus der vom Aether getrennten wässrigen Lösung des Reactionsproducts schied sich die Sulfonsäure nach einiger Zeit in unveränderter Form krystallinisch ab; es war demnach klar, dass die Gegenwart selbst von kaltem Wasser von vorneherein eine Zersetzung des Sulfonsäurechlorids veranlasste.

Versuche aus dem Reactionsrückstand unter möglichstem Ausschluss von Wasser das Chlorid durch Aether, absoluten Alkohol und Petroläther zu isoliren, waren erfolglos, hingegen löste sich die Masse leicht in verhältnissmässig wenig Chloroform.

Nachdem die sauerreagirende Chloroformlösung durch Schütteln mit Eiswasser neutral erhalten und durch Chlorcalcium wieder entwässert war, wurde sie durch

Absaugen im Exsiccator verdunstet, und hinterliess dann einen ölartigen Rückstand, der an der Luft sofort krystallinisch wurde. Derselbe schmolz selbst in hoher Temperatur nicht und war in Chloroform nur teilweise löslich; damit ausgeführte Chlorbestimmungen fielen alle zu niedrig aus.

Da verschiedene Versuche, das Chlorid unzersetzt zu erhalten, vergeblich waren, erschien es vorteilhafter, das Sulfonchlorid direct in das jedenfalls beständigere Sulfamid überzuführen.

---

## Chinolin-p-sulfonsäureamid: $C_9H_6NSO_2NH_2$.

Zur Darstellung desselben wurde in eine mit Chlorcalcium entwässerte Chloroformlösung des Sulfonchlorids, wie sie nach der im vorigen Kapitel gegebenen Beschreibung direct erhalten wird, trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Es entstand ein dicker weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung des beigemengten Chlorammoniums mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Der in kaltem Wasser schwerlösliche Rückstand löst sich in heissem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Amid in hübsch ausgebildeten kleinen Krystallen.

Dasselbe schmilzt bei 184° C. und löst sich leicht in Alkohol, schwer hingegen in Aether und Chloroform.

Das Verhalten der wässrigen Lösung ist insofern bemerkenswert, als sie sich beim Erkalten milchig trübt und erst während des Ansetzens von Sulfamidkrystallen wieder klar wird.

Das Chinolinsulfonsäureamid ist verhältnissmässig sehr beständig, selbst im zugeschmolzenen Rohre mit

Wasser im Dampfbade erhitzt, erfolgt keine Rückbildung der Sulfonsäure.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der im Freiburger Laboratorium üblichen, zweckmässig abgeänderten Zulkowsky'schen Methode ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

I. 0,405 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 52,2 C. C. Stickstoff, bei einem Barometerstand von 746 M. M. und einer Temperatur von 21° C.

II. 0,294 Gr. gaben 35,2 C. C. Stickstoff, Barometerstand 747 M. M. Temperatur 20° C.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N = 13,46% | 14,32% | 13,45.%. |

---

## Chinolin-p-sulfonsäure-Aethylester:

$C_9H_6NSO_3C_2H_5 + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung des Aethylesters der Sulfonsäure habe ich drei Methoden versucht, von denen zwei jedoch stets ein negatives Resultat gaben.

1) In eine Mischung von absolutem Alkohol und trockner Chinolinsulfonsäure wurde unter Erwärmen ein starker Strom von trockner Salzsäure eingeleitet.

Auch nach längerer Zeit war keine Einwirkung bemerkbar und nach dem Verdunsten des Alkohols bestand der Rückstand stets nur aus der ursprünglichen Chinolinsulfonsäure.

Ich habe den Versuch in der Weise wiederholt, dass ich absoluten Alkohol unter Abkühlen mit trockner Salzsäure sättigte und die Sulfonsäure mit dieser alko-

holischen Salzsäurelösung im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden lang auf 100° C. erhitzte: Das Resultat war kein besseres.

2) Umsetzung des Sulfonsäurechlorids mit Natriumalkoholat. Hiebei waren mehrere Umstände zu berücksichtigen, die ein Gelingen des Versuchs von vorneherein sehr in Frage stellten.

Einmal musste das Chlorid in Chloroform, das an der Reaction teilnehmen konnte, gelöst angewandt werden; ferner war es schwer, die Quantität des in Lösung befindlichen Chlorids festzustellen; ausserdem kam aber noch die Unbeständigkeit des Chlorids und dessen Reactionsfähigkeit gegen Wasser in Betracht; denn in Berücksichtigung des hohen Molekulargewichts des Sulfonsäurechlorids ist es klar, dass es nur einer sehr geringen Menge Wassers bedarf, um eine Rückbildung der Chinolinsulfonsäure zu veranlassen.

Um diesen störenden Einflüssen vorzubeugen, wurde einerseits das in Lösung befindliche Chlorid dadurch quantitativ bestimmt, dass aus einem bestimmten Volumen die Sulfonsäure zurückgebildet, und aus dem Gewicht der letzteren das Chlorid berechnet wurde.

Andererseits wurde eine der Menge des Chlorids entsprechende Quantität Natrium in möglichst wasserfreiem Alkohol gelöst, so dass also den bei der Umsetzung massgebenden Molekularverhältnissen nach Möglichkeit Rechnung getragen war.

Beim Vermischen beider Lösungen entstand eine heftige Reaction, allein dieselbe verlief nicht im gewünschten Sinne, und das Product bestand nur aus Chinolinsulfonsäure und Chlornatrium.

3) Das trockne Silbersalz der Sulfonsäure wurde mit einer überschüssigen Menge Jodäthyl im geschlossenen Rohre im Dampfbade erhitzt.

Der Inhalt der Röhren war von gebildetem Jodsilber gelb gefärbt und war schwer löslich in Aether und Chloroform. Er wurde mit heissem Wasser ausgezogen und schieden sich beim Erkalten der filtrirten Lösung grosse säulenförmige Krystalle ab, die, wie die Analyse zeigte, aus dem krystallwasserhaltigem Ester der Chinolinsulfonsäure bestanden. Ein Versuch, das Silbersalz durch das billiger zu beschaffende Bleisalz zu ersetzen, misslang: Einerseits trat die Esterbildung nur in geringem Masse ein, andererseits war es nicht möglich den vorhandenen Ester von dem unzersetzten Bleisalz, das in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Ester ähnlich, zu trennen.

I. 0,257 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,463 Gr. Kohlensäure und 0,133 Gr. Wasser.

II. 0,255 Gr. gaben 0,4612 Gr. Kohlensäure und 0,127 Gr. Wasser.

| Berechnet für | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_9H_6NSO_3C_2H_5 + 2H_2O$: | I. | II. |
| C = 48,30% | 49,10% | 49,35% |
| H = 5,51% | 5,74% | 5,52%. |

Die zu hoch gefundenen Zahlen für Kohlenstoff erklären sich dadurch, dass der krystallwasserhaltige Ester in Folge des Trocknens bei 100° C. schon zum Teil verwittert war, was ich nicht genug beachtet hatte. Es wurde desshalb zunächst durch Trocknen bis zum constanten Gewicht eine Bestimmung des Wassergehalts vorgenommen, welche zwei Mol. Krystallwasser ergab.

0,471 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 140° C. getrocknet 0,062 Grm. Wasser.

| Berechnet für $2H_1O$: | Gefunden: |
|---|---|
| 13,2% | 13,17%. |

Die Analyse wurde sodann mit vollkommen wasserfreier Substanz wiederholt und gab nun folgende Zahlen:

0,269 Grm. gaben 0,551 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm, Wasser.

0,333 Grm. gaben 18,2 C. C. Stickstoff; Barometerstand 737 M. M. Temperatur 20° C.

| Berechnet für $C_9H_6NSO_3C_2H_5$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 55,70% | 55,85% |
| H = 4,64% | 4,54% |
| N = 5,90% | 6,14%. |

Der so erhaltene Ester ist in seinem Verhalten andern Verbindungen seiner Art sehr unähnlich: Er löst sich sehr schwer in Aether, Alhohol, Chloroform und kaltem Wasser; und krystallisirt nur aus heisser wässriger Lösung in gut ausgebildeten Prismen.

Dieselben besitzen, wie nachgewiesen, 2 Mol. Krystallwasser von dem ein Teil bei 100° C., der andere bei 140° C. entweicht.

Einen Schmelzpunkt besitzt der Ester nicht.

---

Ich habe diesen Ester hauptsächlich aus dem Grunde zu gewinnen versucht, um aus ihm eines jener Additionsproducte mit Halogenalkyl, wie sie dem Chinolin und den meisten seiner Derivate charakteristisch sind, zu erhalten.

Ein solches Halogenalkyladditionsproduct wäre namentlich insofern interessant, als es voraussichtlich bei der Oxydation in eine substituirte Amidobenzoesäure zerfallen, und also auch hier, wie Prof. Ad. Claus für die alkylirten Chinoline nachgewiesen, eine Spaltung des Pyridinkerns eintreten würde.

Alle meine Bemühungen jedoch, vermittelst Jodäthyl

ein derartiges Additionsproduct, in dem also der Stickstoff des Pyridinkerns fünfwertig auftreten würde, zu erhalten, waren vergeblich. Es dürfte in Anbetracht dieses letzteren Verhaltens und der angeführten Eigenschaften des Esters überhaupt nicht unmöglich erscheinen, dass in Folge von Anhydrisirung statt eines eigentlichen Esters ein betainähnlicher Körper in unserm Präparate vorläge: doch habe ich hierüber, als zu weit führend, keine Untersuchungen angestellt.

## Chinolindisulfonsäure:

$C_9H_5N(SO_3H)_2$.

Von mehrfach sulfonirten Derivaten des Chinolins ist bis jetzt nur die Disulfonsäure der Tetrahydrochinolincarbonsäure von Weidel[1]) bekannt.

Ich habe daher versucht, durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolinmonosulfonsäure eine Disulfonsäure darzustellen, zu welchem Zweck letztere acht Stunden lang mit rauchender Schwefelsäure erhitzt wurde.

Nach dem Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure durch Bleiglätte wurde aus dem Filtrat mittelst Baryumcarbonat das Baryumsalz der in Lösung befindlichen Sulfonsäure gewonnen: eine Baryumbestimmung desselben ergab jedoch zur Gewissheit, dass es das Salz der unveränderten Monosulfonsäure sei.

Da also im offenen Gefäss nicht die geringste Einwirkung der Schwefelsäure zu constatiren war, habe ich den Versuch im geschlossenen Rohre und zwar mit der neuerdings sehr in Aufnahme gekommenen Chlorsulfonsäure wiederholt.

Das mit den beiden Substanzen beschickte Rohr

[1]) Weidel Wien. Mon. Hefte 3, 61.

wurde 10 Stunden lang auf 160° C. erhitzt, der Inhalt dann zur Zersetzung der Chlorsulfonsäure in Wasser gegossen und wie oben das Baryumsalz dargestellt.

Auch in diesem Falle war keine Reaction eingetreten, der Baryumgehalt des Salzes stimmte mit jenem des chinolinmonosulfonsauren Baryum vollkommen überein.

Ich versuchte nun krystallisirte Schwefelsäure, die ungefähr 30% Schwefelsäureanhydrid enthielt, und erhitzte die Sulfonsäure mit derselben im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 120° C. Aus der wie vorher dargestellten Baryumlösung schied sich beim Eindampfen ein schwer lösliches Baryumsalz aus; — das Baryumsalz der Monosulfosäure ist in Wasser leicht löslich. —

Nach dem Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes ergab eine Baryumbestimmung Zahlen, die auf ein Gemenge von mono- und disulfonsaurem Baryum hinwiesen. Da jetzt wenigstens constatirt war, dass eine weitere Sulfonirung überhaupt statt gefunden, setzte ich die Versuche in dieser Richtung fort und erhitzte schliesslich die Monosulfonsäure mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid im geschlossenen Rohre zehn Stunden lang auf 250° C.

Aber auch unter diesen Umständen war die Sulfonirung keine vollständige, und die Ausbeute eine sehr beschränkte, und dies um so mehr, als ich durch allzuhäufige Explosionen sehr viel Material einbüsste.

Aus dem Salzgemenge erhielt ich durch mehrmaliges fractionirtes Krystallisiren eine kleine Menge von reinem disulfonsaurem Baryt.

Aus dem Baryumsalz wurde durch Schwefelsäure das Baryum gefällt und die Chinolindisulfonsäure frei gemacht.

Da aber die Disulfonsäure in Wasser sehr leicht löslich, war es nicht möglich auf diese Weise die Säure frei von Schwefelsäure zu erhalten.

Ich suchte dies dadurch zu erreichen, dass ich das Bleisalz darstellte, dieses umkrystallisirte und durch Schwefelwasserstoff das Blei ausfällte.

Die erhaltene Chinolindisulfonsäure war allerdings frei von Schwefelsäure, verbrannte aber auf dem Platinblech erhitzt nicht ohne Asche.

Mehrere Versuche, die aschenfreie Chinolindisulfonsäure aus dem reinen Baryumsalz durch quantitative Fällung des Baryums mit titrirter Schwefelsäure zu erhalten, verliefen nicht besser. Engt man eine Lösung der Chinolindisulfonsäure ein und lässt schliesslich unter der Schwefelsäureglocke verdunsten, so erstarrt sie ohne Mutterlauge zu einer fein krystallinischen Masse, die gleichzeitig zu verwittern beginnt.

Versetzt man die eingeengte Lösung mit Alkohol, so fällt der grösste Theil der Disulfonsäure krystallinisch zusammen mit den anorganischen Beimengen aus.

Die Chinolindisulfonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie wie die Monosulfonsäure erst bei hoher Temperatur unter gleichzeitigem Verkohlen.

Die Eigenschaft der Chinolinsulfonsäure, anorganische Stoffe hartnäckig gelöst zu halten, ist auch andern starken und in Wasser leicht löslichen Sulfonsäuren eigentümlich, und schon von verschiedenen Seiten constatirt worden. Eine Analyse derartiger Säuren ist von vorneherein ausgeschlossen.

Die Charakterisirung der vorliegenden Säure als Chinolindisulfonsäure stützt sich aber wohl genügend auf die Analyse ihres Baryumsalzes.

## Chinolindisulfonsaures Baryum:

$C_9H_5N(SO_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$.

Seine Bereitungsweise wurde bei der Darstellung der Chinolindisulfonsäure eingehend erläutert. Es ist in Wasser schwer löslich und fällt aus heisser concentrirter Lösung beim Erkalten pulverförmig aus.

In Alkohol ist es unlöslich. Es krystallisirt in farblosen hübschen Nadeln und enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das es teilweise beim Erhitzen auf 120° C., ganz erst bei 200° C. verliert.

I. 1,15 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 200° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,1085 Gr. Wasser.

II. 1,177 Gr. verloren 0,112 Gr. Wasser.

I. 0,404 Gr. des bei 200° C. getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure abgeglüht 0,220 Gr. Baryumsulfat.

II. 0,403 Gr. gaben 0,22 Gr. Baryumsulfat.

III. 0,318 Gr. gaben 0,174 Gr. Baryumsulfat.

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| Ba = 32,31% | 32,01% | 32,0% | 32,12% |
| $H_2O$ = 9,59% | 9,47% | 9,51% | — |

Da die Darstellung der Chinolindisulfonsäure eine so mühsame ist, und gleichzeitig die Ausbeute so gering war, musste ich von vorneherein darauf verzichten, die Säure in beabsichtigter Weise ausführlich zu studiren.

Da es aber zur allgemeinen Charakterisirung derselben von grossem Interesse war, den Aethylester dieser Säure kennen zu lernen, so verwandte ich das mir zur Verfügung stehende Baryumsalz zur Darstellung desselben.

Behufs dessen stellte ich durch doppelte Umsetzung des chinolindisulfonsauren Baryums mit Silbernitrat das Silbersalz der Chinolindisulfonsäure dar, welches dann in früher beschriebener Weise mit Jodäthyl erhitzt wurde.

Die Bildung von Jodsilber ging in diesem Falle nur sehr langsam vor sich.

Nach vierstündigem Erhitzen im Dampfbade war der Inhalt nur wenig gelb gefärbt, und selbst nach zwölfstündiger Einwirkung schien die Umsetzung noch keine vollständige zu sein.

Der Röhreninhalt wurde wie früher der Reihe nach mit Aether, Alkohol und Chloroform ausgeschüttelt, ohne dass Wesentliches gelöst wurde.

Nach Behandlung mit Wasser und Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit resultirte ein krystallinischer Rückstand, der in Wasser sehr leicht löslich war, sauer reagirte und aus freier Chinolindisulfonsäure bestand.

Der weitaus grösste Teil des Silbersalzes war aber unsersetzt geblieben.

Da ein wiederholter Versuch in der nämlichen Weise verlief, so erhellt daraus, dass eine Bildung des Esters auf diesem Wege wenigstens nicht leicht stattfindet.

---

Kurz zusammengefasst sind die Resultate vorstehender Arbeit folgende:

Die Chinolin-p-sulfonsäure entsteht zu 80% der theoretischen Ausbeute, wenn nach der Skraup'schen Synthese Sulfanilsäure mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol erhitzt wird.

Sie bildet teilweise krystallwasserhaltige Salze. Mit den Schwermetallen geht sie neutrale, basische und saure Verbindungen ein.

Durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf

die Säure entsteht das p-Oxychinolin; durch Destillation mit Ferrocyankalium das p-Cyanchinolin.

Mit Phosphorpentachlorid bildet die Säure das nicht isolirbare Säurechlorid. Durch direktes Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung desselben entsteht das beständige, gut krystallisirende Amid.

Die Ester der Säure entstehen nur durch Umsetzung von Jodalkyl mit dem Silbersalz.

Der Aethyl-Ester enthält merkwürdiger Weise Krystallwasser, ist in Aether unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser, besitzt keinen Schmelzpunkt und bildet keine Additionsproducte.

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei 260° C. auf die Chinolin-p-sulfonsäure entstehen geringe Mengen der Chinolindisulfonsäure, die nicht aschenfrei erhalten werden konnte, aber durch die Analyse ihres Baryumsalzes charakterisirt wurde.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Medicus in Würzburg angefangen und im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus in Freiburg i. B. abgeschlossen. Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Medicus und Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, für die mir freundlichst zugewandte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

*J. B. Happ.*